

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 2000-252491

(43)Date of publication of application : 14.09.2000

(51)Int.Cl.

H01L 31/04

(21)Application number : 11-064175

(71)Applicant :

CANON INC

(22)Date of filing : 11.03.1999

(72)Inventor :

YOSHIMITSU HIDESATO
KATAOKA ICHIRO
YAMADA SATOSHI
SHIOZUKA HIDENORI

(30)Priority

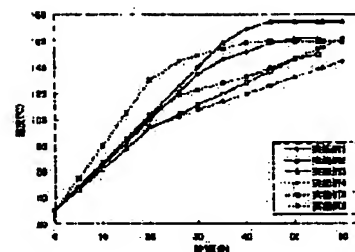
Priority number : 10372130 Priority date : 28.12.1998 Priority country : JP

(54) METHOD FOR MANUFACTURING SOLAR CELL MODULE

(57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To provide thermal crosslinking conditions of resin for manufacturing a solar cell module with improved appearance and characteristics.

SOLUTION: In a method for manufacturing a solar cell module for sealing a photovoltaic element with at least one type of resin containing at least one type of crosslinking agent, the temperature rise rate of the resin at a temperature where resolution per unit time of the crosslinking agent is maximized when thermally crosslinking the resin is made smaller than the maximum temperature rise rate of the resin at a temperature less than the one mentioned.



LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

Copyright (C); 1998,2003 Japan Patent Office

THIS PAGE BLANK (USPTO)

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開2000-252491

(P2000-252491A)

(43) 公開日 平成12年9月14日 (2000.9.14)

(51) Int.Cl.⁷

H 0 1 L 31/04

識別記号

F I

H 0 1 L 31/04

データベース (参考)

F 5 F 0 5 1

審査請求 未請求 請求項の数6 O L (全 15 頁)

(21) 出願番号 特願平11-64175

(22) 出願日 平成11年3月11日 (1999.3.11)

(31) 優先権主張番号 特願平10-372130

(32) 優先日 平成10年12月28日 (1998.12.28)

(33) 優先権主張国 日本 (J P)

(71) 出願人 000001007

キヤノン株式会社

東京都大田区下丸子3丁目30番2号

(72) 発明者 善光 秀聡

東京都大田区下丸子3丁目30番2号 キヤ

ノン株式会社内

(72) 発明者 片岡 一郎

東京都大田区下丸子3丁目30番2号 キヤ

ノン株式会社内

(74) 代理人 100096828

弁理士 渡辺 敬介 (外1名)

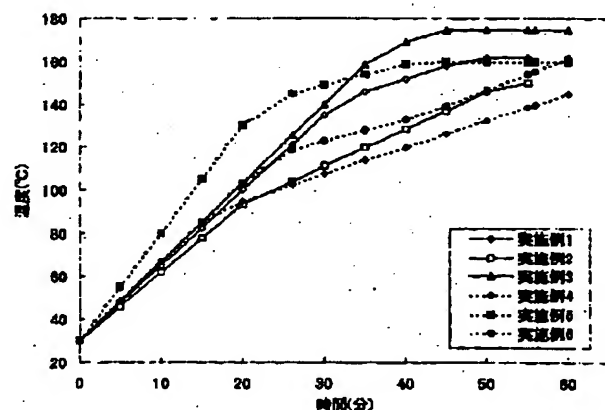
最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 太陽電池モジュールの製造方法

(57) 【要約】

【課題】 優れた外観、特性を有する太陽電池モジュールを製造するための樹脂の熱架橋条件を提供する。

【解決手段】 少なくとも一種の架橋剤を含有する少なくとも一種の樹脂で光起電力素子を封止する太陽電池モジュールの製造方法であって、前記樹脂の熱架橋を行う際に、前記架橋剤の単位時間当りの分解量が最大となる温度での前記樹脂の昇温速度を、前記温度未満での前記樹脂の最大昇温速度より小さくして加熱する。



【特許請求の範囲】

【請求項1】 少なくとも一種の架橋剤を含有する少なくとも一種の樹脂で光起電力素子を封止する太陽電池モジュールの製造方法であって、前記樹脂の熱架橋を行う際に、前記架橋剤の単位時間当りの分解量が最大となる温度での前記樹脂の昇温速度を、前記温度未満での前記樹脂の最大昇温速度より小さくして加熱することを特徴とする太陽電池モジュールの製造方法。

【請求項2】 前記樹脂が、光起電力素子の光受光面側を封止する表面封止材であることを特徴とする請求項1記載の太陽電池モジュールの製造方法。

【請求項3】 前記架橋剤の単位時間当りの分解量が最大となる温度での前記樹脂の昇温速度が2.0℃/分以下であることを特徴とする請求項1又は2記載の太陽電池モジュールの製造方法。

【請求項4】 前記樹脂が、エチレン-酢酸ビニル共重合体(EVA)、エチレン-メチルアクリレート共重合体(EMA)、エチレン-エチルアクリレート共重合体(EEA)、エチレン-メチルメタアクリレート共重合体(EMMA)、エチレン-メタアクリル酸共重合体(EMAA)、あるいはエチレン-酢酸ビニル系多元共重合体、エチレン-メチルアクリレート系多元共重合体、エチレン-エチルアクリレート系多元共重合体、エチレン-メチルメタアクリレート系多元共重合体、エチレン-メタアクリル酸系多元共重合体から選ばれることを特徴とする請求項1乃至3記載の太陽電池モジュールの製造方法。

【請求項5】 前記架橋剤が有機過酸化物であり、1時間半減期温度が80℃以上140℃以下であることを特徴とする請求項1乃至4記載の太陽電池モジュールの製造方法。

【請求項6】 前記樹脂の熱架橋を一重真空室方式ラミネーターで行うことを特徴とする請求項1乃至5記載の太陽電池モジュールの製造方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】 本発明は太陽電池モジュールの製造方法に関するもので、特に光起電力素子が有機樹脂組成物により封止されている太陽電池モジュールにおける有機樹脂組成物の架橋方法に関するものである。

【0002】

【従来の技術】 近年、環境問題に対する意識の高まりが、世界的に広がりを見せている。中でも、CO₂排出に伴う地球の温暖化現象に対する危惧感は深刻で、クリーンなエネルギーへの希求はますます強まってきている。またエネルギー資源の枯渇が問題とされている中、新しいエネルギー資源の開発の必要性も望まれている。代替エネルギー源として太陽電池は現在のところ、その安全性と扱いやすさから、クリーンなエネルギー源として期待のもてるものだといえることができる。

【0003】 太陽電池には様々な形態がある。代表的なものとしては、

(1) 結晶シリコン太陽電池

(2) 多結晶シリコン太陽電池

(3) アモルファスシリコン太陽電池（ここでは微結晶をも含む）

(4) 銅インジウムセレンイド太陽電池

(5) 化合物半導体太陽電池

などがある。この中で、薄膜結晶シリコン太陽電池、化合物半導体太陽電池及びアモルファスシリコン太陽電池は比較的低コストで大面積化が可能のため、最近では各方面で活発に研究開発が進められている。

【0004】 これらの太陽電池でモジュールを形成する際には、太陽電池の光入射側を透明な被覆材で覆い、太陽電池を保護する必要がある。従来は、この表面被覆材として最表面にガラスあるいはフッ素樹脂フィルムやフッ素樹脂塗料等の透明なフッ素樹脂を用い、その内側には種々の熱可塑性透明有機樹脂組成物が用いられている。

【0005】 最表面にガラス基板が用いられる理由としては、耐候性に優れ、劣化による光透過率の減少に起因する太陽電池モジュールの変換効率の低下を抑えることができる点にある。一方、フッ素樹脂は耐候性・撥水性に富んでおり、劣化・汚れによる光透過率の減少に起因する太陽電池モジュールの変換効率の低下を少なくすることができ、さらにガラス基板と比較して軽量かつフレキシブル性に富んだモジュールを提供することが可能である。

【0006】 これら表面被覆材と光起電力素子との接着には種々の熱可塑性透明有機樹脂組成物が封止材として用いられている。熱可塑性透明樹脂は安価であり内部の光起電力素子を保護するために大量に用いることが可能であり、一般にエチレン-酢酸ビニル共重合体(EVA)やポリビニルブチラル(PVB)などの熱可塑性透明有機樹脂組成物が用いられている。

【0007】 しかしながら上記熱可塑性透明有機樹脂組成物の耐候性が数十年という時間においては十分とはいえないために、長期間の屋外暴露によって樹脂の部分的なゲル化による白濁が起きたり、化学結合中の共役二重結合の増加によって樹脂に黄変が生じ、樹脂の光透過率の減少にともなう太陽電池モジュールの変換効率の低下が避け難いものになっていた。

【0008】 さらにこの有機樹脂は通常熱可塑性であるために、屋外での直射日光下で太陽電池モジュール基体の表面温度が高温になるような使用条件下では、樹脂が軟化して素子を保護するための期待通りの性能を発揮できないという問題があった。また、有機樹脂の軟化によってその接着力が低下し、その上部被覆材や光起電力素子と剥離するいわゆるマイクロデラミ現象が観察されることもあった。

【0009】上記問題を解決するために、封止材である熱可塑性透明有機樹脂組成物中に架橋剤を含有させ、熱可塑性透明有機樹脂組成物を熱架橋することが従来から行われてきた。例えば特開昭58-60579号公報には、カップリング剤及び有機過酸化物を含有するエチレン系共重合樹脂からなる太陽電池用充填接着材シートが開示されている。また、エチレン系共重合樹脂としては、酢酸ビニル含有量が約40重量%以下のエチレン-酢酸ビニル共重合体(EVA)が好ましく、より好ましくは20~40重量%であること等が記載されている。

【0010】ところが上記公報に開示されているエチレン-酢酸ビニル共重合体(EVA)は、ガラスやフッ素樹脂系フィルムに対する接着力が良好でまた可とう性に優れた封止材であるものの、樹脂により太陽電池を封止する際に有機過酸化物を分解させて架橋を進行させるために100~200℃の程度の温度で数十分加熱する必要がある。このとき架橋温度の上昇が急激である場合、短時間での架橋が可能となるが有機過酸化物の分解速度が速くなり、発生した分解ガスが十分に脱気されることなく封止材中に気泡として残ってしまう。また架橋速度が速くなりすぎ架橋度にむらが生じると共に、封止材が光起電力素子の凹凸を充填する前に封止材の架橋が進行し、終了してしまう。このため光起電力素子の凹凸を充填することができず太陽電池モジュールの充填不良を生じてしまう。

【0011】このような気泡残りや充填不良は太陽電池モジュールの外観を大きく損なってしまう。またこれらの気泡残りや充填不良は太陽電池モジュールの長期信頼性に大きく関わり、気泡残りや充填不良からのデラミネーション、電流のリーク等の不良を引き起こす恐れがあった。さらに外観上、太陽電池モジュール表面に気泡残り、充填不良が観察されないものにおいても、光起電力素子の裏側でこのような気泡残りや充填不良が発生し、太陽電池モジュールの長期信頼性に大きく関わる不良を引き起こす恐れがあった。

【0012】このような太陽電池モジュールの不良はその製造方法によっても左右される。特開平09-36405号公報、特開平09-312408号公報によれば、太陽電池モジュールの製法は、従来、一重真空室方式、二重真空室方式とが行われている。一重真空室方式では真空排気と太陽電池モジュールへの加圧が同時に行われる。このため排気コンダクタンスが小さくなり、ある程度以上の脱気が困難になるという欠点を有しているが、設備的には簡単なものであり、製造工程も容易なものになっている。一方、二重真空室方式では、高い真空度を得ることが可能であり、架橋剤の分解ガスを十分に除去することが可能であるが、設備費用が高価になり、製造工程も煩雑になる。従って、太陽電池モジュールに発生する気泡残り、充填不良は、特に一重真空室方式で作製した太陽電池モジュールにおいて懸念される。

【0013】これらの問題点を解決する手段として特公平06-052801号公報には、エチレン-酢酸ビニル共重合体(EVA)を熱架橋し、外観、特性の優れた太陽電池モジュールを製造する条件について開示されている。

【0014】しかしながら、上記公報に記載されているエチレン-酢酸ビニル共重合体(EVA)の熱架橋の条件は温度、時間ともに極めて狭い領域で限定されており、エチレン-酢酸ビニル共重合体(EVA)の昇温速度については記載されていない。またその製造方法においても二重真空室方式に限定されている。このため、熱架橋に使用される架橋剤は限られた温度領域で架橋が進行するものに限定されてしまい、使用される架橋剤によっては上記公報に記載されている架橋条件においても気泡残り、充填不良が生じてしまう恐れがある。またその製造方法も二重真空室方式に限定されるため、一重真空室方式と比較して煩雑な装置、工程が必要となっている。

【0015】

【発明が解決しようとする課題】本発明は、上記従来の問題に鑑み、優れた外観、特性を有する太陽電池モジュールを製造するための樹脂の熱架橋条件を提供することを目的とする。

【0016】

【課題を解決するための手段】本発明者らは上記課題を解決するために鋭意研究開発を重ねた結果、次のような太陽電池モジュールの製造方法が最良であることを見出した。

【0017】即ち、本発明の太陽電池モジュールの製造方法は、少なくとも一種の架橋剤を含有する少なくとも一種の樹脂で光起電力素子を封止する太陽電池モジュールの製造方法であって、前記樹脂の熱架橋を行う際に、前記架橋剤の単位時間当りの分解量が最大となる温度での前記樹脂の昇温速度を、前記温度未満での前記樹脂の最大昇温速度より小さくして加熱することを特徴とするものである。

【0018】本発明により製造される太陽電池モジュールは、上記の条件で樹脂を熱架橋しているため、従来と比較して太陽電池モジュールに見られる気泡残り、充填不良を飛躍的に改善することが可能となり、従来より優れた外観の太陽電池モジュールの提供が可能である。また太陽電池モジュールの気泡残り、充填不良を抑制したことにより、従来気泡残り、充填不良により引き起こされていた太陽電池モジュールのデラミネーション、電流のリーク等の信頼性を改善するとともに太陽電池モジュールの長期信頼性を確保することが可能となる。

【0019】特に架橋剤の分解量が最大となる温度において樹脂の昇温速度を2.0℃/分以下にすることにより、気泡残り、充填不良の発生率を更に抑制することが可能となる。

【0020】また、本発明によれば、樹脂中に含有され

る架橋剤の単位時間当りの分解量が最大となる温度までの昇温速度を速くすることが可能となり、架橋に要する時間を大幅に短縮することが可能となる。また従来、短時間での熱架橋では太陽電池モジュールの気泡残り、充填不良が生じていたが、架橋剤の単位時間当りの分解量が最大となる温度での昇温速度を抑制、具体的には単位時間当りの分解量が最大となる温度までの最大昇温速度より小さくすることで、架橋剤の分解ガスの発生が抑えられ、太陽電池モジュールの気泡残り、充填不良を改善することが可能となり、短時間で外観、特性の優れた太陽電池モジュールの提供が可能となる。特に、本発明の条件を光起電力素子の光受光面側を封止する表面封止材に適用すると効果的である。

【0021】前記樹脂に、耐候性の優れたエチレン-酢酸ビニル共重合体(EVA)、エチレン-メチルアクリレート共重合体(EMA)、エチレン-エチルアクリレート共重合体(EEA)、エチレン-メチルメタアクリレート共重合体(EMMA)、エチレン-メタアクリル酸共重合体(EMAA)、あるいはエチレン-酢酸ビニル系多元共重合体、エチレン-メチルアクリレート系多元共重合体、エチレン-エチルアクリレート系多元共重合体、エチレン-メチルメタアクリレート系多元共重合体、エチレン-メタアクリル酸系多元共重合体を用いることにより、耐候性の優れた太陽電池モジュールを提供すると共に、前記樹脂を熱架橋することでさらに耐熱性にも優れた太陽電池モジュールを提供することが可能である。

【0022】前記架橋剤に有機過酸化物を用い、なおかつ前記有機過酸化物の1時間半減期温度が80℃以上140℃以下である場合、熱架橋により発生する架橋剤の分解ガスの発生量を効果的に抑制するのに適している。これは1時間半減期温度が80℃未満の場合、上記条件で樹脂の軟化点以下で架橋剤の分解ガスの発生が考えられ、樹脂の熱架橋が行われない可能性がある。一方、1時間半減期温度が140℃を越える場合、架橋剤の分解が緩やかであるため、急激な分解ガスの発生がなく、本発明を必ずしも適用する必要がない。

【0023】太陽電池モジュールの製造において、一重真空室方式は二重真空室方式と比較し、架橋剤の分解ガスの脱気が十分に行われない可能性があった。一方、二重真空室方式は一重真空室方式と比較し、装置の構造、工程が複雑であった。しかしながら本発明の条件で樹脂の熱架橋を行うことで架橋剤の分解ガスの発生を抑制することが可能となり、一重真空室方式においても十分な脱気が可能となる。このため太陽電池モジュールの製造工程に一重真空室方式を採用することで、装置構造、工程の簡略化が可能となり、かつ優れた外観、特性の太陽電池モジュールを製造することが可能である。

【0024】

【発明の実施の形態】図1に本発明の太陽電池モジュールの概略構成を示す。この太陽電池モジュールは、光起電力素子101、表面封止材102、表面被覆材103、裏面封止材104、裏面被覆材105から構成される。ここで、外部からの光は、表面被覆材103から入射し、光起電力素子101に到達する。そして、光起電力素子101で生じた起電力は、出力端子(不図示)より外部に取り出される。

【0025】裏面被覆材105の外側には、太陽電池モジュールの機械的強度を増すため、あるいは温度変化による歪やソリを防止するために、補強板を張り付けても良い。補強板としては、例えば、鋼板、プラスチック板、FRP(ガラス繊維強化プラスチック)板が好適に用いられる。

【0026】(光起電力素子101) 光起電力素子101の一例としては導電性基体上に、光変換部材としての半導体光活性層が形成されたものである。その概略構成を図2に示した。この光起電力素子200は、導電性基体201、裏面反射層202、半導体光活性層203、透明導電層204、集電電極205から構成される。

【0027】導電性基体201は、光起電力素子の基体になると同時に、下部電極の役割も果たす。その材料としては、シリコン、タンタル、モリブデン、タングステン、ステンレス、アルミニウム、銅、チタン、カーボンシート、鉛メッキ鋼板、導電層が形成してある樹脂フィルムやセラミックスなどがある。

【0028】また導電性基体201上には、裏面反射層202として、金属層、あるいは金属酸化物層、あるいは金属層と金属酸化物層を形成しても良い。この金属層には、例えば、Ti, Cr, Mo, W, Al, Ag, Niなどが用いられる、また上記の金属酸化物層には、例えば、ZnO, TiO₂, SnO₂などが用いられる。上記金属層及び金属酸化物層の形成方法としては、抵抗加熱蒸着法、電子ビーム蒸着法、スパッタリング法などがある。

【0029】半導体光活性層203は、光電変換を行う部分である。その具体的な材料としては、pn接合型多結晶シリコン、pin接合型アモルファスシリコン、あるいはCuInSe₂, CuInS₂, GaAs, CdS/Cu₂S, CdS/CdT_e, CdS/InP, CdTe/Cu₂Teをはじめとする化合物半導体などが挙げられる。また半導体光活性層203の形成方法としては、多結晶シリコンの場合は熔融シリコンのシート化または非晶質シリコンの熱処理、またアモルファスシリコンの場合はシランガスなどを原料とするプラズマCVD、更に化合物半導体の場合はイオンブレーティング、イオンビームデポジション、真空蒸着法、スパッタ法、あるいは電析法などがある。

【0030】透明導電層204は太陽電池の上部電極の役目を果たしている。これに用いる材料としては、例えば、In₂O₃, SnO₂, In₂O₃-SnO₂(IT

O), ZnO , TiO_2 , Cd_2SnO_4 , 高濃度不純物ドーブした結晶性半導体層などが挙げられる。また透明導電層 204 の形成方法としては、抵抗加熱蒸着、スパッタ法、スプレー法、CVD 法、不純物拡散法などが挙げられる。

【0031】透明導電層 204 の上には、電流を効率よく集電するために、格子状の集電電極 205 (グリッド) を設けてもよい。集電電極 205 の具体的な材料としては、例えば、 Ti , Cr , Mo , W , Al , Ag , Ni , Cu , Sn , あるいは銀ペーストをはじめとする導電性ペーストなどが挙げられる。また集電電極 205 の形成方法としては、マスクパターンを用いたスパッタリング、抵抗加熱、CVD 法や、全面に金属膜を蒸着した後で不必要な部分をエッチングで取り除きパターニングする方法、光 CVD により直接グリッド電極パターンを形成する方法、グリッド電極パターンのネガパターンのマスクを形成した後にメッキする方法、導電性ペーストを印刷する方法などが挙げられる。

【0032】上記の導電性ペーストは、通常微粉末状の銀、金、銅、ニッケル、カーボンなどをバインダーポリマーに分散させたものが用いられる。バインダーポリマーとしては、例えば、ポリエステル、エポキシ、アクリル、アルキド、ポリビニルアセテート、ゴム、ウレタン、フェノールなどの樹脂が挙げられる最後に起電力を取り出すために、マイナス側出力端子 206b を導電性基体 201 に、またプラス側出力端子 206a を集電電極 205 にそれぞれ取り付け。マイナス側出力端子 206b の導電性基体 201 への取り付けは、銅タブなどの金属体をスポット溶接や半田 208 で接合する方法が採られる。またプラス側出力端子 206a の集電電極 205 への取り付けは、金属体を導電性ペーストや半田によって電気的に接続する方法が採られる。なお、プラス側出力端子 206a は絶縁体 209 によって導電性基体 201 などと絶縁されている。

【0033】そして、上記の手法で作製した光起電力素子は、所望する電圧あるいは電流に応じて直列ないし並列に接続される。この場合、絶縁化した基板上に光起電力素子を集積化して所望の電圧あるいは電流を得ることもできる。

【0034】(表面被覆材 105) 一方、表面被覆材 105 は、光起電力素子 101 の導電性基板と外部との電氣的絶縁を保つために必要である。その材料としては、導電性基板と十分な電気絶縁性を確保でき、しかも長期耐久性に優れ熱膨張、熱収縮に耐えられるガラス、絶縁性樹脂がある。特に、柔軟性を兼ね備えた材料として表面被覆材 105 に好適に用いられるフィルムには、ナイロン、ポリエチレンテレフタレート (PET) などが挙げられる。

【0035】(表面封止材 104) 表面封止材 104 は、光起電力素子 101 と表面被覆材 105 との接着を

図るためのものである。その材料としては、導電性基板と十分な接着性を確保でき、しかも長期耐久性に優れ熱膨張、熱収縮に耐えられる、柔軟性を兼ね備えた材料が好ましい。

【0036】表面封止材 104 に好適に用いられる材料としては、エチレン-酢酸ビニル共重合体 (EVA)、エチレン-メチルアクリレート共重合体 (EMA)、エチレン-エチルアクリレート共重合体 (EEA)、エチレン-メチルメタアクリレート共重合体 (EMMA)、エチレン-メタアクリル酸共重合体 (EMAA)、エチレン-酢酸ビニル系多元共重合体、エチレン-メチルアクリレート系多元共重合体、エチレン-エチルアクリレート系多元共重合体、エチレン-メチルメタアクリレート系多元共重合体、エチレン-メタアクリル酸系多元共重合体、ポリビニルブチラルなどのホットメルト材、両面テープ、柔軟性を有するエポキシ接着剤などが挙げられる。

【0037】また太陽電池モジュールが高温で使用される場合、例えば屋根材一体型などでは、高温下での接着を確実にするために、後述するように、表面封止材 102 と同様に架橋することが望ましい。

【0038】(表面封止材 102) 表面封止材 102 は、光起電力素子の凹凸を樹脂で被覆し、素子を温度変化、湿度、衝撃などの過酷な外部環境から守り、かつ表面被覆材 103 と光起電力素子 101 との接着を確保するために必要である。従って、表面封止材 102 には、耐候性、接着性、充填性、耐熱性、耐寒性、耐衝撃性などが要求される。

【0039】これらの要求を満たす樹脂としてはポリオレフィン系樹脂、ウレタン樹脂、あるいはシリコン樹脂などが挙げられるが、好ましくはエチレン-酢酸ビニル共重合体 (EVA)、エチレン-メチルアクリレート共重合体 (EMA)、エチレン-エチルアクリレート共重合体 (EEA)、エチレン-メチルメタアクリレート共重合体 (EMMA)、エチレン-メタアクリル酸共重合体 (EMAA)、あるいはエチレン-酢酸ビニル系多元共重合体、エチレン-メチルアクリレート系多元共重合体、エチレン-エチルアクリレート系多元共重合体、エチレン-メチルメタアクリレート系多元共重合体、エチレン-メタアクリル酸系多元共重合体を用いることが望ましい。これらの中でも特にエチレン-酢酸ビニル共重合体 (EVA) は、太陽電池用途としてバランスのとれた物性を有しており、好んで用いられる。

【0040】本発明においては、表面封止材樹脂に架橋剤を含有させ、熱架橋を行う。特に、エチレン-酢酸ビニル共重合体 (EVA) は、そのままでは熱変形温度が低く、高温使用下で容易に変形やクリープを呈するために、架橋して耐熱性を高めておくことが望ましい。架橋剤としては特に限定されないが、有機過酸化物を好適に用いることができる。特に、エチレン-酢酸ビニル共重

合体(EVA)の場合には有機過酸化物を用いるのが一般的である。

【0041】有機過酸化物による架橋は、有機過酸化物から発生する遊離ラジカルが樹脂中の水素やハロゲン原子を引き抜いてC-C結合を形成することによって行われる。有機過酸化物の活性化方法には、熱分解、レドックス分解およびイオン分解が知られている。本発明においては、熱分解法を用いる。

【0042】有機過酸化物の熱分解法による架橋では、有機過酸化物の分解物が架橋中にガスとして発生する。このとき有機過酸化物の1時間半減期温度が80℃未満であると架橋速度が速くなりすぎて、架橋度にむらが生じてしまうと共に、表面封止材樹脂が光起電力素子の凹凸を充填する前に表面封止材樹脂の架橋が終了してしまう。さらに分解ガスの発生が激しくなり太陽電池モジュール中に分解ガスが気泡として残るといった現象が生じる。また140℃を超えると架橋速度が遅くなり、太陽電池モジュールの生産性が低下する。また単位時間当りの架橋剤の分解ガスの発生が穏やかになるため、架橋剤の分解ガスの抑制を図る必要がなくなる。そのため本発明を効果的に行うためには有機過酸化物の1時間半減期温度が80℃以上140℃以下であることが好ましい。

【0043】有機過酸化物の添加量は、表面封止材樹脂100重量部に対して0.5乃至5重量部が好ましい。

【0044】上記の有機過酸化物は、化学構造では、ヒドロペルオキシド、ジアルキル(アリル)ペルオキシド、ジアシルペルオキシド、ペルオキシケタール、ペルオキシエステル、ペルオキシカルボネートおよびケトンペルオキシドに大別される。

【0045】ヒドロペルオキシドとしては、*t*-ブチルペルオキシド、1,1,3,3-テトラメチルブチルペルオキシド、*p*-メンタンヒドロペルオキシド、クメンヒドロペルオキシド、*p*-サイメンヒドロペルオキシド、ジイソプロピルベンゼンペルオキシド、2,5-ジメチルヘキサノール-2,5-ジヒドロペルオキシド、シクロヘキサノールペルオキシド、3,3,5-トリメチルヘキサノールペルオキシドなどが挙げられる。

【0046】ジアルキル(アリル)ペルオキシドとしては、ジ-*t*-ブチルペルオキシド、ジクミルペルオキシド、*t*-ブチルクミルペルオキシドなどが挙げられる。

【0047】ジアシルペルオキシドとしては、ジアセチルペルオキシド、ジプロピオニルペルオキシド、ジイソブチリルペルオキシド、ジオクタノイルペルオキシド、ジデカノイルペルオキシド、ジラウロイルペルオキシド、ビス(3,3,5-トリメチルヘキサノイル)ペルオキシド、ベンゾイルペルオキシド、*m*-トルイルペルオキシド、*p*-クロロベンゾイルペルオキシド、2,4-ジクロロベンゾイルペルオキシド、ペルオキシこはく酸などが挙げられる。

【0048】ペルオキシケタールとしては、2,2-ジ

-*t*-ブチルペルオキシブタン、1,1-ジ-*t*-ブチルペルオキシシクロヘキサノール、1,1-ジ-*t*-ブチルペルオキシシクロドデカン、1,1-ジ-(*t*-ブチルペルオキシ)-3,3,5-トリメチルシクロヘキサノール、2,5-ジメチル-2,5-ジ(*t*-ブチルペルオキシ)ヘキサノール、2,5-ジメチル-2,5-ジ(*t*-ブチルペルオキシ)ヘキシン-3,1,3-ジ(*t*-ブチルペルオキシイソプロピル)ベンゼン、2,5-ジメチル-2,5-ジベンゾイルペルオキシヘキサノール、2,5-ジメチル-2,5-ジ(ペルオキシベンゾイル)ヘキシン-3,*n*-ブチル-4,4-ビス(*t*-ブチルペルオキシ)バレレートなどが挙げられる。

【0049】ペルオキシエステルとしては、*t*-ブチルペルオキシアセテート、*t*-ブチルペルオキシイソブチレート、*t*-ブチルペルオキシビバレート、*t*-ブチルペルオキシネオデカノエート、*t*-ブチルペルオキシ-3,3,5-トリメチルヘキサノエート、*t*-ブチルペルオキシ-2-エチルヘキサノエート、(1,1,3,3-テトラメチルブチルペルオキシ)-2-エチルヘキサノエート、*t*-ブチルペルオキシラウレート、*t*-ブチルペルオキシベンゾエート、ジ(*t*-ブチルペルオキシ)アジベート、2,5-ジメチル-2,5-ジ(ペルオキシ-2-エチルヘキサノイル)ヘキサノール、ジ(*t*-ブチルペルオキシ)イソフタレート、*t*-ブチルペルオキシマレート、アセチルシクロヘキシルスルフォニルペルオキシドなどが挙げられる。

【0050】ペルオキシカルボネートとしては、*t*-ブチルペルオキシイソプロピルカルボネート、ジ-*n*-ブチルペルオキシジカルボネート、ジ-*sec*-ブチルペルオキシジカルボネート、ジ(イソプロピルペルオキシ)ジカルボネート、ジ(2-エチルヘキシルペルオキシ)ジカルボネート、ジ(2-エトキシエチルペルオキシ)ジカルボネート、ジ(メトキシイソプロピルペルオキシ)カルボネート、ジ(3-メトキシブチルペルオキシ)ジカルボネート、ビス-(4-*t*-ブチルシクロヘキシルペルオキシ)ジカルボネートなどが挙げられる。

【0051】ケトンペルオキシドとしては、アセチルアセトンペルオキシド、メチルエチルケトンペルオキシド、メチルイソブチルケトンペルオキシド、ケトンペルオキシドなどが挙げられる。

【0052】その他の構造では、ビニルトリス(*t*-ブチルペルオキシ)シランなども知られている。

【0053】上記の架橋反応を効率良く行うためには、架橋助剤と呼ばれるトリアリルイソシアヌレート(TAIC)を用いることが望ましい。架橋助剤は、一般には、表面封止材樹脂100重量部に対して1乃至5重量部の添加量を用いられる。

【0054】表面封止材102の樹脂には高温下での安定性を付与するために、熱酸化防止剤を添加することがしばしば行われる。添加量は表面封止材樹脂100重量

部に対して0.1～1重量部が適正である。酸化防止剤の化学構造としてはモノフェノール系、ビスフェノール系、高分子型フェノール系、硫黄系、燐酸系に大別される。

【0055】モノフェノール系では、2,6-ジ-tert-ブチル-p-クレゾール、ブチル化ヒドロキシアニソール、2,6-ジ-tert-ブチル-4-エチルフェノールがある。

【0056】ビスフェノール系としては、2,2'-メチレン-ビス-(4-メチル-6-tert-ブチルフェノール)、2,2'-メチレン-ビス-(4-エチル-6-tert-ブチルフェノール)、4,4'-チオビス-(3-メチル-6-tert-ブチルフェノール)、4,4'-ブチリデン-ビス-(3-メチル-6-tert-ブチルフェノール)、3,9-ビス

[1,1-ジメチル-2-{β-(3-tert-ブチル-4-ヒドロキシ-5-メチルフェニル)プロピオニルオキシ}エチル]2,4,8,10-テトラオキサスピロ5,5-ウンデカン等が挙げられる。

【0057】高分子フェノール系としては、1,1,3-トリス-(2-メチル-4-ヒドロキシ-5-tert-ブチルフェニル)ブタン、1,3,5-トリメチル-2,4,6-トリス(3,5-ジ-tert-ブチル-4-ヒドロキシベンジル)ベンゼン、テトラキス-[メチレン-3-(3',5'-ジ-tert-ブチル-4'-ヒドロキシフェニル)プロピオネート]メタン、ビス[(3,3'-ビス-4'-ヒドロキシ-3'-tert-ブチルフェニル)ブチリックアシッド]グルコールエステル、1,3,5-トリス(3',5'-ジ-tert-ブチル-4'-ヒドロキシベンジル)-s-トリアジン-2,4,6-(1H,3H,5H)トリオン、トリフェノール(ビタミンE)等が知られている。

【0058】硫黄系では、ジラウリルチオジプロピオネート、ジミリスチルチオジプロピオネート、ジステアリルチオプロピオネート等がある。

【0059】燐酸系では、トリフェニルホスファイト、ジフェニルイソデシルホスファイト、フェニルジイソデシルホスファイト、4,4'-ブチリデン-ビス-(3-メチル-6-tert-ブチルフェニル)-ジトリデシル)ホスファイト、サイクリックネオペンタンテトライルビス(オクタデシルホスファイト)、トリス(モノ及び/またはジ)フェニルホスファイト、ジイソデシルペンタエリスリトールジホスファイト、9,10-ジヒドロ-9-オキサ-10-ホスファフェナンスレン-10-オキサイド、10-(3,5-ジ-tert-ブチル-4-ヒドロキシベンジル)-9,10-ジヒドロ-9-オキサ-10-ホスファフェナンスレン-10-オキサイド、10-デシロキシ-9,10-ジヒドロ-9-オキサ-10-ホスファフェナンスレン、サイクリッ

クネオペンタンテトライルビス(2,4-ジ-tert-ブチルフェニル)ホスファイト、サイクリックネオペンタンテトライルビス(2,6-ジ-tert-メチルフェニル)ホスファイト、2,2-メチレンビス(4,6-tert-ブチルフェニル)オクチルホスファイト等がある。

【0060】本発明に用いられる表面封止材102の材料は耐候性において優れたものであるが、更なる耐候性の改良、あるいは、表面封止材102下層の保護のために、紫外線吸収剤をを少なくとも1種以上添加することが好ましい。添加量は表面封止材樹脂100重量部に対して0.1～0.5重量部程度である。紫外線吸収剤としては、公知の化合物が用いられる。化学構造としては、サリチル酸系、ベンゾフェノン系、ベンゾトリアゾール系、シアノアクリレート系に大別される。

【0061】サリチル酸系としては、サリチル酸系としては、フェニルサリシレート、p-tert-ブチルフェニルサリシレート、p-オクチルフェニルサリシレート等がある。

【0062】ベンゾフェノン系としては、2,4-ジヒドロキシベンゾフェノン、2-ヒドロキシ-4-メトキシベンゾフェノン、2-ヒドロキシ-4-オクトキシベンゾフェノン、2-ヒドロキシ-4-ドデシルオキシベンゾフェノン、2,2'-ジヒドロキシ-4-メトキシベンゾフェノン、2,2'-ジヒドロキシ-4,4'-ジメトキシベンゾフェノン、2-ヒドロキシ-4-メトキシ-5-スルホベンゾフェノン、ビス(2-メトキシ-4-ヒドロキシ-5-ベンゾフェノン)メタン等が挙げられる。

【0063】ベンゾトリアゾール系としては、2-(2'-ヒドロキシ-5'-メチルフェニル)ベンゾトリアゾール、2-(2'-ヒドロキシ-5'-tert-ブチルフェニル)ベンゾトリアゾール、2-(2'-ヒドロキシ-3',5'-ジ-tert-ブチルフェニル)ベンゾトリアゾール、2-(2'-ヒドロキシ-3'-tert-ブチル-5-メチルフェニル)-5-クロロベンゾトリアゾール、2-(2'-ヒドロキシ-3',5'-ジ-tert-ブチルフェニル)-5-クロロベンゾトリアゾール、2-(2'-ヒドロキシ-3',5'-ジ-tert-アミルフェニル)ベンゾトリアゾール、2-[2'-ヒドロキシ-3'-(3'',4'',5'',6''-テトラヒドロフタルイミドメチル)-5'-メチルフェニル]ベンゾトリアゾール、2,2-メチレンビス[4-(1,1,3,3-テトラメチルブチル)-6-(2H-ベンゾトリアゾール-2-イル)フェノール]等が挙げられる。

【0064】シアノアクリレート系としては、2-エチルヘキシル-2-シアノ-3,3'-ジフェニルアクリレート、エチル-2-シアノ-3,3'-ジフェニルアクリレート等が挙げられる。

【0065】上記紫外線吸収剤以外に耐候性を付与する方法としては、ヒンダードアミン系光安定化剤を使用できることが知られている。ヒンダードアミン系光安定化剤は紫外線吸収剤のように紫外線を吸収しないが、紫外線吸収剤を併用することによって著しい相乗効果を示す。添加量は表面封止材樹脂100重量部に対して0.1～0.3重量部程度が一般的である。もちろんヒンダードアミン系以外にも光安定化剤として機能するものはあるが、着色している場合が多く本発明の表面封止材102には望ましくない。

【0066】ヒンダードアミン系光安定化剤としては、コハク酸ジメチル-1-(2-ヒドロキシエチル)-4-ヒドロキシ-2,2,6,6-テトラメチルピペリジン重縮合物、ポリ[[6-(1,1,3,3-テトラメチルブチル)アミノ-1,3,5-トリアジン-2,4-ジイル][(2,2,6,6-テトラメチル-4-ピペリジル)イミノ]ヘキサメチレン[[2,2,6,6-テトラメチル-4-ピペリジル)イミノ]]、N,N'-ビス(3-アミノプロピル)エチレンジアミン-2,4-ビス[N-ブチル-N-(1,2,2,6,6-ペンタメチル-4-ピペリジル)アミノ]-6-クロロ-1,3,5-トリアジン縮合物、ビス(2,2,6,6-テトラメチル-4-ピペリジル)セバレート、2-(3,5-ジ-tert-4-ヒドロキシベンジル)-2-n-ブチルマロン酸ビス(1,2,2,6,6-ペンタメチル-4-ピペリジル)等が知られている。

【0067】尚、太陽電池モジュールの使用環境を考慮して、低揮発性の熱酸化防止剤、紫外線吸収剤および光安定化剤を用いることが好ましい。

【0068】より厳しい環境下で太陽電池モジュールの使用が想定される場合には、表面封止材102と光起電力素子101あるいは表面被覆材103との密着力を向上することが好ましい。シランカップリング剤や有機チタネート化合物などのカップリング剤を表面封止材102に添加することで上記の密着力を改善することが可能である。カップリング剤の添加量は、表面封止材樹脂100重量部に対して0.1乃至3重量部が好ましく、0.25乃至1重量部がより好ましい。

【0069】またシランカップリング剤の具体例としては、ビニルトリクロロシラン、ビニルトリス(βメトキシエトキシ)シラン、ビニルトリエトキシシラン、ビニルトリメトキシシラン、γ-メタクリロキシプロピルトリメトキシシラン、β-(3,4-エポキシクロヘキシル)エチルトリメトキシシラン、γ-グリシドキシプロピルメチルジエトキシシラン、N-β(アミノエチル)γ-アミノプロピルトリメトキシシラン、N-β(アミノエチル)γ-アミノプロピルメチルジメトキシシラン、γ-アミノプロピルトリエトキシシラン、N-フェニルγ-アミノプロピルトリメトキシシラン、γ-

メルカプトプロピルトリメトキシシラン、γ-クロロプロピルトリメトキシシランなどが挙げられる。

【0070】一方、光起電力素子101に到達する光量の減少をなるべく抑えるために、表面封止材102の光透過率は、400nm以上、800nm以下の可視光波長領域において80%以上であることが望ましく、90%以上であることがより望ましい。また、大気からの光の入射を容易にするために、屈折率が1.1～2.0であることが好ましく、1.1～1.6であることがより好ましい。

【0071】(表面被覆材103)表面被覆材103は、太陽電池モジュールの最表層に位置するため耐候性、撥水性、耐汚染性、機械強度をはじめとして、太陽電池モジュールの屋外暴露における長期信頼性を確保するための性能が必要である。

【0072】本発明において好適に用いられる材料としては、ガラス、四フッ化エチレン-エチレン共重合体(ETFE)、ポリフッ化ビニル樹脂(PVF)、ポリフッ化ビニリデン樹脂(PVDF)、ポリ四フッ化エチレン樹脂(TFE)、四フッ化エチレン-六フッ化プロピレン共重合体(FEP)、ポリ三フッ化塩化エチレン樹脂(CTFE)等がある。

【0073】表面被覆材103にガラスを用いる場合、光透過性、耐候性および機械的強度が優れている白板強化ガラスを用いることが望ましい。しかし、太陽電池モジュールに可とう性を必要とする場合、ガラスは可とう性に劣っているため樹脂フィルムが用いられる。中でも耐候性の観点ではポリフッ化ビニリデン樹脂が優れており、耐候性および機械的強度の両立では四フッ化エチレン-エチレン共重合体が優れている。

【0074】表面被覆材103に樹脂を用いた場合、機械的強度を確保するために、表面被覆材103の厚さはある程度厚くしなければならず、またコストの観点からはあまり厚すぎるとにも問題があり、具体的には、10乃至200μmが好ましく、より好適には30乃至100μmの厚さが必要である。また、表面封止材102との接着性の改良のために、コロナ処理、プラズマ処理、化学的処理等を表面封止材103に行うことが望ましい。

【0075】(モジュール化)以下、表面封止材樹脂の熱架橋に本発明の条件を適用した例を説明するが、本発明の条件は、裏面封止材或いは表面封止材及び裏面封止材のいずれにも適用できることは言うまでもない。

【0076】表面封止材樹脂で光起電力素子受光面を被覆するには、溶剤に溶かした封止材樹脂を塗布した後溶剤を蒸発させる方法、粉体状の封止材樹脂を素子表面に均一に付着させ加熱溶融する方法、加熱溶融させた封止材樹脂をスリットから素子上に押し出す方法、加熱溶融させた封止材樹脂をスリットから押し出し封止材のシートを作製しこれを素子上に加熱圧着する方法等がある。

【0077】封止材樹脂を溶剤に溶かす場合は、同時に、架橋剤、シランカップリング剤、紫外線吸収剤、酸化防止剤等の種々の添加剤を混合しておく。これを光起電力素子に塗布して乾燥する。また粉体状封止材樹脂を溶融する場合や封止材樹脂を溶融させて押し出す場合も予め添加剤を混入しておく必要がある。

【0078】表面封止材102が光起電力素子上に予め形成されている場合は、裏面に裏面封止材104、裏面被覆材105を、表面に表面被覆材103を重ね加熱圧着し、表面封止材102を熱架橋する。

【0079】一方、表面封止材102がシート状に成形されている場合は、光起電力素子101と表面被覆材103の間に挿入して同様に加熱圧着し、表面封止材102を熱架橋することで太陽電池モジュールを作製することができる。

【0080】加熱圧着の方法としては、従来公知である真空ラミネーション、ロールラミネーション等を種々選択して用いることができる。従来、真空ラミネーションを行う場合、熱架橋により発生する架橋剤の分解ガスの脱気特性を向上する方法として二重真空室方式が用いられている。しかし二重真空室方式はその構造、ラミネーション工程が煩雑である。本発明に従うと架橋剤の分解ガス発生量を抑制しているため二重真空室方式と比較して構造、工程が簡略化されている一重真空室方式を用いることが可能である。

【0081】ここでは一重真空室方式を用いた真空ラミネーションの一例について図3を用いて詳しく説明する。

【0082】まず図4のように光起電力素子401、不織布402、表面被覆材404、裏面被覆材405、シート状の表面封止材403及び裏面封止材406を重ねて太陽電池モジュール積層体400とする。

【0083】次に、図3(a)のように、前記積層体304をプレート301上に置きシリコンラバーシート302を重ねる。この後、以下の工程によって積層体304を貼り合せる。

【0084】(第一工程)図3(b)のように、プレート301の排気口305から排気してシリコンラバーシート302で積層体304を圧着する。

【0085】(第二工程)プレート301を封止材が架橋反応を起こす温度まで加熱し、架橋が終了するまでその温度を保持する。

【0086】この際、外観、特性の優れた太陽電池モジュールを得るためには架橋剤の単位時間当りの分解量が最大となる温度での昇温速度を前記温度未満での最大昇温速度より小さくすることが必要である。さらには架橋剤の単位時間当りの分解量が最大となる温度での昇温速度が2.0℃/分以下であることがより好ましい。また架橋時間は、一般には、熱分解が90%より好ましくは95%以上進行する温度と時間をもって加熱加圧を終了

する。

【0087】(第三工程)冷却後、モジュールを取出す。

【0088】

【実施例】以下、実施例に基づき本発明を詳細に説明する。

【0089】(実施例1)

【光起電力素子】まず、アモルファスシリコン(a-Si)太陽電池(光起電力素子)を製作する。作製手順を図2を用いて説明する。

【0090】導電性基体201としての洗浄したステンレス基板上に、スパッタ法で裏面反射層202としてAl層(膜厚500nm)とZnO層(膜厚500nm)を順次形成する。

【0091】ついで、プラズマCVD法により、SiH₄とPH₃とH₂の混合ガスからn型a-Si層を、SiH₄とH₂の混合ガスからi型a-Si層を、SiH₄とBF₃とH₂の混合ガスからp型微結晶μc-Si層を形成し、n層膜厚15nm/i層膜厚400nm/p層膜厚10nm/n層膜厚10nm/i層膜厚80nm/p層膜厚10nmの層構成のタンデム型a-Si光電変換半導体層203を形成した。

【0092】次に、透明導電層204として、In₂O₃薄膜(膜厚70nm)を、O₂雰囲気下でInを抵抗加熱法で蒸着する事によって形成した。さらに、集電電極205としてのグリッド電極を銀ペーストのスクリーン印刷により形成し、最後にマイナス側端子206bとして銅タブを導電性基体201にステンレス半田208を用いて取り付け、プラス側端子206aとしては錫箔のテープを導電性接着剤207にて集電電極205に取り付け出力端子とし、光起電力素子を得た。

【0093】そしてこの素子を直列に接続して外形寸法300mm×1200mmのセルブロックとした。

【0094】【モジュール化】上記セルブロックを被覆して太陽電池モジュールを作製する方法を図5を用いて説明する。

【0095】セルブロック501、表面封止材502、裏面封止材507及び裏面補強材接着層508としてのEVAシート、表面被覆材503としてのETFEフィルム、不織布504としてのガラス繊維不織布、裏面被覆材505としてのPETフィルム、裏面補強材506としてのガルバリウム鋼板を、ETFEフィルム/EVAシート/ガラス繊維不織布/セルブロック/EVAシート/PETフィルム/EVAシート/ガルバリウム鋼板の順に重ねて積層体500とした。不織布504は、排気工程における積層体間隙の空気の脱気を助けるとともに、加熱工程で表面封止材502に含浸されることにより表面封止材502の補強材として機能するので、表面被覆材503が樹脂フィルムであるような場合には、表面の傷が素子にまで及び難くするという付随的効果も

併せ持つ。またETFEフィルムはEVAの接着面をプラズマ処理したものである。

【0096】ここで用いたEVAシートはEVA樹脂（酢酸ビニル含有率33%）100重量部に対して架橋剤1.5重量部、紫外線吸収剤0.3重量部、光安定化剤0.1重量部、酸化防止剤0.2重量部、シランカップリング剤0.25重量部を配合したものである。用いた架橋剤は有機過酸化物1,1-ジ-*t*-ブチルペルオキシクロドデカン（1時間半減期温度114.0℃）である。

【0097】この積層体を一重真空室方式のラミネート装置のプレート上にETFEフィルム側を上にして置き、シリコンラバーシートを重ねた。次いで、プレートの排気口から真空ポンプを用いて排気しラバーをプレートに吸着させた。真空度5 Torrで30分間排気後、プレートに埋め込んだヒーターで積層体500を加熱した。

【0098】封止材の加熱条件は図6に示した。このとき架橋剤の単位時間当りの分解量が最大となる温度は144℃であり、封止材（EVAシート）における144℃未満での最大昇温速度は3.5℃/分、144℃での昇温速度は1.25℃/分である。その後、ヒーターを切り、ファンで風を送りプレートを40℃程度にまで冷却してから排気を止め太陽電池モジュールを取り出した。

【0099】上記方法にて作製した太陽電池モジュールについて後述する項目について評価を行った。

【0100】（実施例2）実施例1において架橋剤として有機過酸化物-*t*-ブチルペルオキシジバレート（1時間半減期温度72.7℃）を用いた。封止材の加熱条件は図6に示した。このときの架橋剤の単位時間当りの分解量が最大となる温度は97℃であり、封止材（EVAシート）における97℃未満での最大昇温速度は3.17℃/分、97℃での昇温速度は1.75℃/分である。

【0101】（実施例3）実施例1において封止材にEEAシートを使用した。ここで用いたEEAシートはEEA樹脂（エチルアクリレート含有率20%）に実施例1と同様の添加剤を配合し、架橋剤として2,5-ジメチル-2,5-ジ-*t*-ブチルペルオキシヘキサン（1時間半減期温度138.1℃）を用いた。封止材の加熱条件は図6に示した。このとき架橋剤の単位時間当りの分解量が最大となる温度は166℃であり、166℃未満での最大昇温速度は3.67℃/分、166℃での昇温速度は2.0℃/分である。

【0102】（実施例4）実施例1において封止材にEEAシートを使用した。ここで用いたEEAシートはEEA樹脂（エチルアクリレート含有率20%）に実施例1と同様の添加剤を配合し、架橋剤として2,4-ジクロロベンゾイルペルオキシド（1時間半減期温度73.0℃）を用いた。封止材の加熱条件は図6に示した。こ

のときの架橋剤の単位時間当りの分解量が最大となる温度は95℃であり、封止材（EEAシート）における95℃未満での最大昇温速度は3.67℃/分、95℃での昇温速度は1.25℃/分である。

【0103】（実施例5）実施例1において積層体500の構成をETFEフィルム/EVAシート/ガラス繊維不織布/セルブロック/EEAシート/PETフィルム/EEAシート/ガルバリウム鋼板とし、EVAシート中の架橋剤として1,1-ジ-*t*-ブチルペルオキシクロドデカン（1時間半減期温度114.0℃）、EEAシート中の架橋剤として2,5-ジメチル-2,5-ジ-*t*-ブチルペルオキシヘキサン（1時間半減期温度138.1℃）を用いた。ここで用いたEVAシートはEVA樹脂（酢酸ビニル含有率33%）に実施例1と同様の添加剤を配合し、EEAシートはEEA樹脂（エチルアクリレート含有率20%）に実施例1と同様の添加剤を配合している。

【0104】封止材の加熱条件は図6に示した。このとき架橋剤の単位時間当りの分解量が最大となる温度は、EVAシート中の1,1-ジ-*t*-ブチルペルオキシクロドデカンで143℃であり、封止材（EVAシート）における143℃未満での最大昇温速度は5.0℃/分、143℃での昇温速度は1.0℃/分である。一方、EEA中の架橋剤である2,5-ジメチル-2,5-ジ-*t*-ブチルペルオキシヘキサンの、単位時間当りの分解量が最大となる温度は159℃であり、封止材（EEAシート）における159℃未満での最大昇温速度は5.0℃/分、159℃での昇温速度は1.0℃/分である。

【0105】（実施例6）実施例1において封止材にEMAシートを使用した。ここで用いたEMAシートはEMA樹脂（メチルアクリレート含有率22%）に実施例1と同様の添加剤を配合し、架橋剤として-*t*-ブチルペルオキシイソブチレート（1時間半減期温度96.4℃）を用いた。封止材の加熱条件は図6に示した。このとき架橋剤の単位時間当りの分解量が最大となる温度は119℃であり、封止材（EMAシート）における119℃未満での最大昇温速度は3.67℃/分、119℃での昇温速度は1.0℃/分である。

【0106】（実施例7）実施例1において封止材の加熱を図7に示す加熱条件で行った。このとき架橋剤の単位時間当りの分解量が最大となる温度は149℃であり、封止材（EVAシート）における149℃未満での最大昇温速度は3.33℃/分、149℃での昇温速度は2.2℃/分である。

【0107】（実施例8）実施例1において封止材の加熱を図7に示す加熱条件で行った。このとき架橋剤の単位時間当りの分解量が最大となる温度は149℃であり、封止材（EVAシート）における149℃未満での最大昇温速度は3.33℃/分、149℃での昇温速度

は2.5℃/分である。

【0108】(実施例9) 実施例1において封止材の加熱を図7に示す加熱条件で行った。このとき架橋剤の単位時間当りの分解量が最大となる温度は150℃であり、封止材(EVAシート)における150℃未満での最大昇温速度は3.33℃/分、150℃での昇温速度は2.8℃/分である。

【0109】(実施例10) 実施例3において封止材の加熱を図7に示す加熱条件で行った。このとき架橋剤の単位時間当りの分解量が最大となる温度は167℃であり、封止材(EEAシート)における167℃未満での最大昇温速度は3.67℃/分、167℃での昇温速度は2.4℃/分である。

【0110】(比較例1) 実施例1において封止材の加熱を図8に示す加熱条件で行った。このとき架橋剤の単位時間当りの分解量が最大となる温度は151℃であり、封止材(EVAシート)における151℃未満での最大昇温速度は3.17℃/分、151℃での昇温速度は3.5℃/分である。

【0111】(比較例2) 実施例2において封止材の加熱を図8に示す加熱条件で行った。このときの架橋剤の単位時間当りの分解量が最大となる温度は101℃であり、封止材(EVAシート)における101℃未満での最大昇温速度は2.63℃/分、101℃での昇温速度は2.63℃/分である。

【0112】(比較例3) 実施例3において封止材の加熱を図8に示す加熱条件で行った。このとき架橋剤の単位時間当りの分解量が最大となる温度は170℃であり、封止材(EEAシート)における170℃未満での最大昇温速度は3.67℃/分、170℃での昇温速度は4.0℃/分である。

【0113】(比較例4) 実施例4において封止材の加熱を図8に示す加熱条件で行った。このときの架橋剤の単位時間当りの分解量が最大となる温度は102℃であり、封止材(EEAシート)における102℃未満での最大昇温速度は2.71℃/分、102℃での昇温速度は3.18℃/分である。

【0114】(比較例5) 実施例5において封止材の加熱を図8に示す加熱条件で行った。このとき架橋剤の単位時間当りの分解量が最大となる温度はEVAシート中の1,1-ジ-*tert*-ブチルペルオキシシクロドデカンで

145℃であり、封止材(EVAシート)における145℃未満での最大昇温速度は3.6℃/分、145℃での昇温速度は3.6℃/分である。一方、EEAシート中の架橋剤である2,5-ジメチル-2,5-ジ(*tert*-ブチルペルオキシ)ヘキサンの単位時間当りの分解量が最大となる温度は156℃であり、封止材(EEAシート)における156℃未満での最大昇温速度は3.6℃/分、156℃での昇温速度は3.6℃/分である。

【0115】(比較例6) 実施例6において封止材の加熱を図8に示す加熱条件で行った。このとき架橋剤の単位時間当りの分解量が最大となる温度は126℃であり、封止材(EMAシート)における126℃未満での最大昇温速度は4.0℃/分、126℃での昇温速度は4.0℃/分である。

【0116】(評価結果) 以上述べた実施例及び比較例で作製した太陽電池モジュールについて、下記項目の評価を行った。結果を表1に示す。また、使用した架橋剤の1時間半減期温度、架橋剤の単位時間当りの分解量が最大となる温度での昇温速度も表1に示してある。

【0117】(1) モジュールの気泡残り
熱架橋後のモジュールの封止材中に残留している気泡の数を数えた。気泡は肉眼で確認できるもの全てとした。

【0118】(2) 温度サイクル
-40℃/1時間、90℃/1時間の温度サイクル試験を50サイクル行い、試験後の太陽電池モジュールの外観上の変化を観察した。変化のないものを○とし、変化のあったものはその状況を簡単にコメントした。

【0119】(3) 温湿度サイクル
-40℃/1時間、85℃/85%RH/4時間の温湿度サイクル試験を50サイクル行い、試験後の太陽電池モジュールの外観上の変化を観察した。変化のないものを○とし、変化のあったものはその状況を簡単にコメントした。

【0120】(4) 架橋度
熱架橋後の封止材1gをキシレンで6時間ソックスレー抽出を行い、架橋度(%)=[(未溶解分の封止材の重量)/(ソックスレー抽出前の封止材の重量)]×100(%)より求めた。

【0121】

【表1】

	対応する 実施例	封止材	架橋剤の1時間 半減期温度 (°C)	架橋剤の分解量# 最大温度 (°C)	架橋剤の分解量# 最大温度未満での 封止材の昇温速度 (°C/分)	架橋剤の分解量# 最大温度での 封止材の昇温速度 (°C/分)	評価結果			
							気泡残り(個)	温度(°C)	湿度(%)	架橋度(%)
実施例1	—	EVA	114	144	3.5	1.25	0	○	○	88
実施例2	—	EVA	72.7	97	3.17	1.75	0	○	○	86
実施例3	—	EEA	138.1	168	3.67	2.0	0	○	○	84
実施例4	—	EEA	73.0	95	3.67	1.25	0	○	○	85
実施例5	—	EVA	114	143	5.0	1.0	0	○	○	87
		EEA	138.1	159	5.0	1.0				83
実施例6	—	EMA	96.4	119	3.67	1.0	0	○	○	86
実施例7	実施例1	EVA	114	149	3.33	2.2	2~5	○	○	87
実施例8	実施例1	EVA	114	149	3.33	2.5	5~15	○	○	88
実施例9	実施例1	EVA	114	150	3.33	2.8	10~30	○	○	88
実施例10	実施例3	EEA	138.1	167	3.67	2.4	5~10	○	○	84
比較例1	実施例1	EVA	114	151	3.17	3.5	50~100	○	気泡拡大	88
比較例2	実施例2	EVA	72.7	101	2.63	2.63	50~100	気泡拡大	気泡拡大	86
比較例3	実施例3	EEA	138.1	170	3.67	4.0	> 100	気泡拡大	気泡拡大	84
比較例4	実施例4	EEA	73.0	102	2.71	3.18	50~100	○	気泡拡大	85
比較例5	実施例5	EVA	114	145	3.6	3.6	50~100	○	気泡拡大	88
		EEA	138.1	156	3.8	3.6				82
比較例6	実施例6	EMA	96.4	126	4.0	4.0	> 100	気泡拡大	封止材が剥離	87

【0122】表1から明らかなように実施例の太陽電池モジュールはいずれも気泡残りを抑制した太陽電池モジュールとすることができた。また、実施例のモジュールはいずれも温度サイクル試験、湿度サイクル試験において問題が見られなかった。封止材の架橋度も80%以上と十分架橋されていることがわかった。

【0123】図9は封止材の昇温速度と気泡残りの関係を示したものである。これによると封止材中に発生する気泡残りは架橋剤の分解量が最大となる温度での封止材の昇温速度が2.0°C/分より大きいところで発生が見られる。従って、架橋剤の分解量が最大となる温度での封止材の昇温速度を2.0°C/分以下とすることで気泡残りが外観に生じない太陽電池モジュールを作製することができる。

【0124】これらに対して、比較例1~6においてはいずれも得られた太陽電池モジュールは十分架橋されているが、外観で激しい気泡残りが観察された。また温度サイクル試験、湿度サイクル試験を行うことで気泡の拡大、封止材の剥離が生じることがわかる。

【0125】実施例と比較例から架橋剤の分解量と温度の関係、及び封止材の昇温速度をコントロールすることで外観の優れた太陽電池モジュールの安定供給が可能である。

【0126】尚、本発明に係わる太陽電池モジュールは以上の実施例に何等限定されるものではなく、その要旨の範囲内で種々変更することができる。

【0127】

【発明の効果】以上の説明より明らかなように、本発明の太陽電池モジュールの製造方法は、樹脂からなる封止材に含まれている架橋剤の単位時間当りの分解量が最大

となる温度での昇温速度が、前記温度未満での最大昇温速度より小さい加熱条件で封止材を熱架橋することの特徴としている。これにより、架橋剤から発生する単位時間当りの分解ガス量を抑制し、気泡残り、充填不良の発生しない外観の優れた太陽電池モジュールを安定供給することが可能となり、また様々な架橋剤に対して、太陽電池モジュールの封止方法、製造方法を容易に決定することが可能である。

【図面の簡単な説明】

【図1】本発明の製造方法に基づき製造される太陽電池モジュールの概略断面図の一例である。

【図2】(a)は図1の太陽電池モジュールで使用する光起電力素子の基本構成を示す断面図、(b)は同じく受光面側から見た上面図である。

【図3】一重真空室方式による太陽電池モジュールの製造工程の一例を示す模式図である。

【図4】太陽電池モジュール積層体の一例である。

【図5】実施例1の太陽電池モジュール積層体の概略断面図である。

【図6】実施例1~6における封止材の加熱条件を示すものである。

【図7】実施例7~10における封止材の加熱条件を示すものである。

【図8】比較例1~6における封止材の加熱条件を示すものである。

【図9】実施例における封止材の昇温速度と気泡残りの関係を示すものである。

【符号の説明】

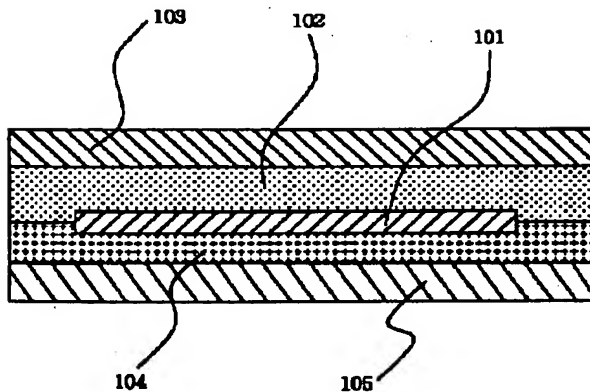
101、401 光起電力素子

102、403、502 表面封止材

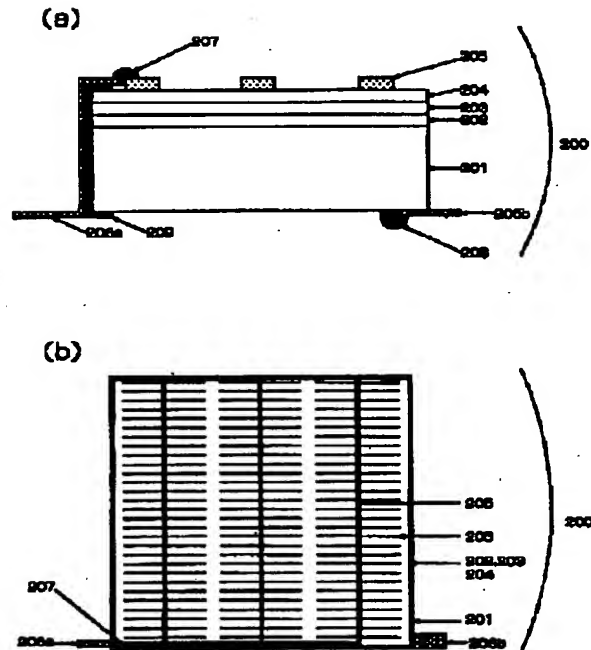
103、404、503 表面被覆材
 104、406、507 裏面封止材
 105、405、505 裏面被覆材
 201 導電性基体
 202 裏面反射層
 203 半導体光活性層
 204 透明導電層
 205 集電電極
 206a プラス側出力端子
 206b マイナス側出力端子
 207 導電性接着剤
 208 ステンレス半田

209 絶縁体
 301 金属プレート
 302 シリコンラバーシート
 304、400、500 太陽電池モジュール積層体
 303 Oリング
 305 排気口
 306 真空ポンプ
 402、504 不織布
 501 セルブロック
 506 鋼板
 508 裏面補強材接着層

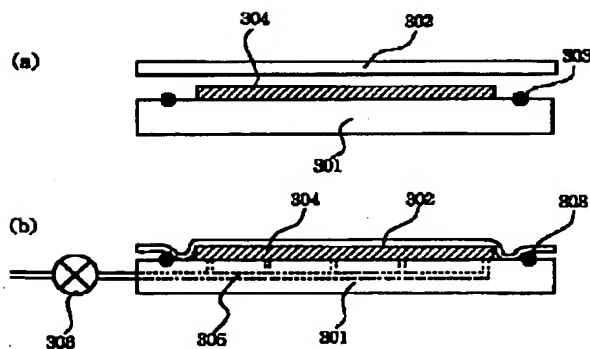
【図1】



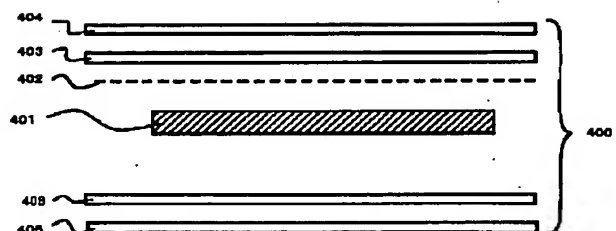
【図2】



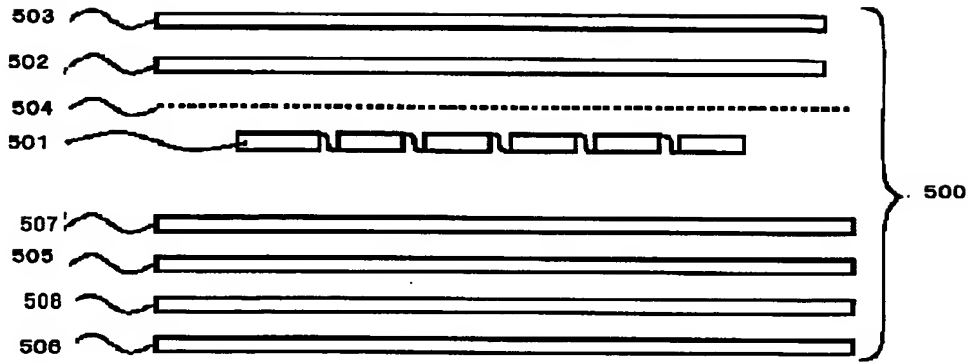
【図3】



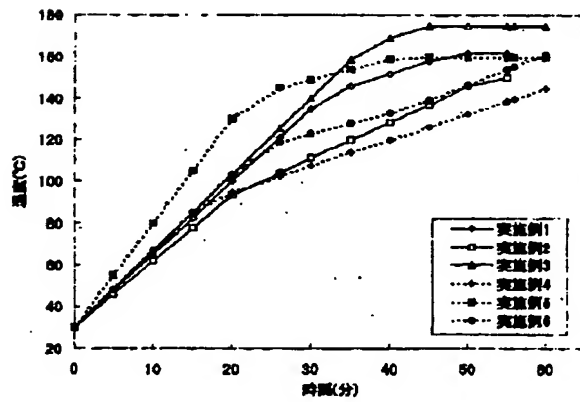
【図4】



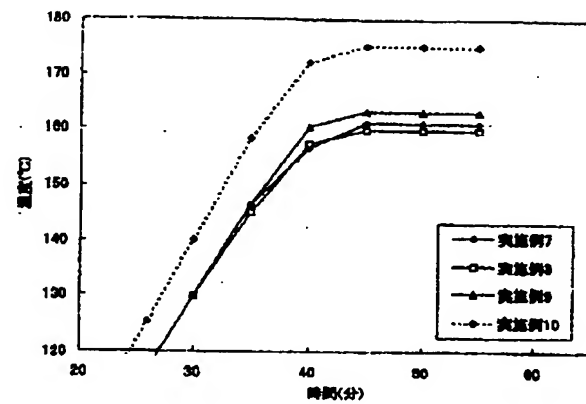
【図5】



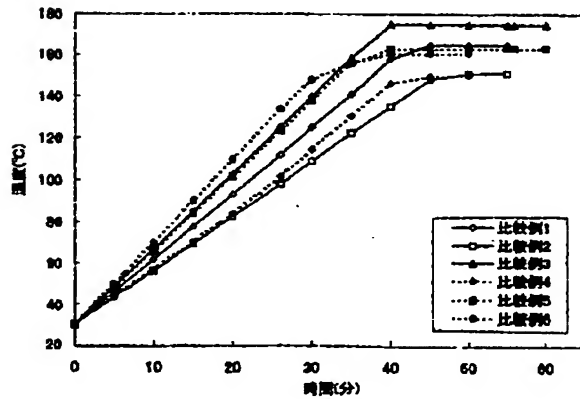
【図6】



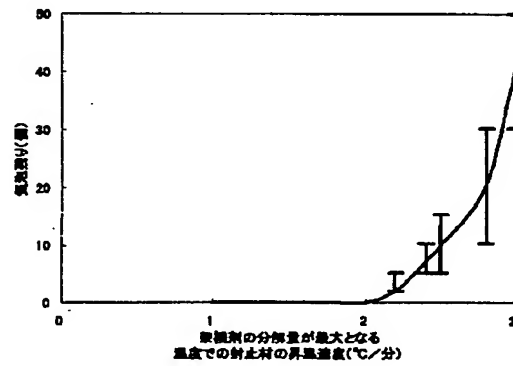
【図7】



【図8】



【図9】



フロントページの続き

(72)発明者 山田 聡

東京都大田区下丸子3丁目30番2号 キヤ
ノン株式会社内

(72)発明者 塩塚 秀則

東京都大田区下丸子3丁目30番2号 キヤ
ノン株式会社内

Fターム(参考) 5F051 BA18 CB29 CB30 EA18 JA04
JA05

THIS PAGE BLANK (USPTO)